

1/9/5

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2002 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

012079622

WPI Acc No: 1998-496533/ 199843

XRAM Acc No: C98-149642

Titanium@ silicate used as pigment in e.g. paper, glass, ceramic(s) -  
involves impregnating titanium silicate using solution or dispersion of  
gold@ compound, drying and calcining, to give high colour intensity

Patent Assignee: DEGUSSA AG (DEGS )

Inventor: HASENZAHN S; MCINTOSH R; SCHOLZ M

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19709101	A1	19980917	DE 1009101	A	19970306	199843 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1009101 A 19970306

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19709101	A1	G	3	C01B-037/00	

Abstract (Basic): DE 19709101 A

A titanium(Ti)-silicate compound containing gold (Au) as an  
additional constituent, is produced by impregnating Ti-silicate using a  
solution or dispersion of a Au compound, drying and then calcining.

USE - As coloured pigment in paper, ceramic, glazes, glass or  
plastics.

ADVANTAGE - The Ti-silicate has high colour intensity, even at at  
least 1200 deg. C.

Dwg.0/0

Title Terms: TITANIUM; SILICATE; PIGMENT; PAPER; GLASS; CERAMIC; IMPREGNATE  
; TITANIUM; SILICATE; SOLUTION; DISPERSE; GOLD; COMPOUND; DRY; CALCINE;  
HIGH; COLOUR; INTENSITY

Derwent Class: A60; E32; F09; G01

International Patent Class (Main): C01B-037/00

International Patent Class (Additional): C08K-003/34; C09C-001/28;

D21H-019/38

File Segment: CPI



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 09 101 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 01 B 37/00**  
C 08 K 3/34  
C 09 C 1/28  
D 21 H 19/38

②① Aktenzeichen: 197 09 101.6  
②② Anmeldetag: 6. 3. 97  
④③ Offenlegungstag: 17. 9. 98

**DE 197 09 101 A 1**

⑦① Anmelder:  
Degussa AG, 60311 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:  
Scholz, Mario, Dr., 63584 Gründau, DE; McIntosh,  
Ralph, 63457 Hanau, DE; Hasenzahl, Steffen, Dr.,  
63457 Hanau, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

EP 04 69 662 A1  
EP 03 26 759 A1  
EP 03 25 053 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Titansilikalit

⑤⑦ Der Titansilikalit enthält als alleinige weitere Metallkomponente Gold und gegebenenfalls Silber. Er wird durch Imprägnierung mittels einer Gold- und gegebenenfalls Silberverbindung hergestellt und kann als Farbpigment eingesetzt werden.

**DE 197 09 101 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen goldhaltigen Titansilikalit, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

Es sind kristalline Molekularsiebe der Zusammensetzung  $(\text{SiO}_2)_{1-x}(\text{TiO}_2)_x$ , in denen Titanatome einen Teil der Siliciumatome im Kristallgitter ersetzen, bekannt. Im einzelnen sind dies Titansilikalit-1 mit MFI-Kristallstruktur (DE 30 47 798); Titansilikalit-2 mit MEL-Kristallstruktur (BE 1 001 038 und J. S. Reddy, R. Kumar, P. Ratnasamy, Appl. Catal. 58 (1990) L1; Titan-Beta-Zeolith mit BEA-Kristallstruktur (M. A. Cambor, A. Corma; A. Martinez, I. Perez-Pariente, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 598 und EP 65 96 85); TS-48 mit der Kristallstruktur von ZSM-48 (D. P. Serrano, H. X. Li, M. B. Davis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992, 745). Die genannten Kristallstrukturtypen sind beschrieben in W. M. Meier, D. H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth-Heinemann, 1992.

Edelmetallhaltige Titansilikalite sind als Oxidationskatalysatoren bekannt. In J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1992, 1446 wird die Hydroxylierung von Benzol und Hexan über palladiumhaltigen Titansilikalit beschrieben. In der JP-OS 92/35 27 71 wird die Herstellung von Propylenoxid aus Propen, Wasserstoff und Sauerstoff unter Verwendung eines palladiumhaltigen Titansilikalit beschrieben. In der WO 96/02 323 werden Oxidationskatalysatoren auf Basis von Titansilikalit, die ein oder mehrere Platinmetalle aus der Gruppe Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin in mindestens jeweils zwei verschiedenen Bindungsenergiezuständen enthalten, beschrieben. Zusätzlich zu den genannten Platinmetallen können diese Katalysatoren auch Eisen, Kobalt, Nickel, Rhenium, Silber und Gold enthalten.

Gegenstand der Erfindung ist ein Titansilikalit, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß er als alleinige Metallkomponente Gold enthält.

Der Goldgehalt kann 0,01 bis 20 Gew.-% betragen. Gegebenenfalls kann der erfindungsgemäße Titansilikalit als zusätzliche Metallkomponente Silber neben dem Gold enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann der Titansilikalit ein Titansilikalit des Typs TS-1 sein.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung des goldhaltigen Titansilikalites, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Titansilikalit, vorzugsweise ein Titansilikalit des Typs TS-1, mittels einer Goldverbindung imprägniert, trocknet und kalzinert.

In einer Ausführungsform der Erfindung kann man eine Lösung oder Dispersion der Goldverbindung in einem anorganischen Lösungsmittel, wie z. B. Wasser, oder einem organischen Lösungsmittel, wie z. B. Ethanol, verwenden. Bevorzugterweise kann man als Lösungsmittel Wasser verwenden.

Als Goldverbindung kann man vorzugsweise Gold(I)thiolat verwenden. Auch andere bekannte Goldverbindungen, wie z. B. ionische Goldverbindungen wie z. B. Natrium-disulfatoaurat (I), Natrium-tetrasulfatoaurat (III), Natrium-dithiosulfatoaurat (I), Kalium-dicyanoaurat (I) und Kaliumtetracyanoaurat (II) sowie kolloides Gold, können eingesetzt werden.

In einer bevorzugten Ausführung der Erfindung kann man den Titansilikalit in einer wäßrigen Lösung der Goldverbindung dispergieren, die Mischung oder Dispersion sprühtrocknen und den erhaltenen Feststoff bei einer Temperatur von 400 bis 800°C kalzinieren.

Zur Imprägnierung mit der neben Gold zusätzlichen Metallkomponente Silber kann man den Titansilikalit zusätz-

lich oder gleichzeitig mit einer Lösung oder Dispersion einer Silberverbindung imprägnieren. Als bevorzugtes Lösungsmittel kann Wasser eingesetzt werden. Als Silberverbindung kann man bevorzugterweise Silberacetat einsetzen.

Der maximale Silbergehalt kann in einer bevorzugten Ausführungsform 1 Gew.-% (elementar) betragen.

Der erfindungsgemäße goldhaltige Titansilikalit kann als farbiges Pigment in Papier, Keramiken, Glasuren, Gläsern und/oder Kunststoffen eingesetzt werden. Dabei zeigt er im Vergleich zu seinem Aluminiumanalogon eine ausgeprägtere Farbtintensität auch bei Temperaturen von über 1200°C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Farbpigment, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus einem Titansilikalit TS-1 besteht und als zusätzliche Metallkomponenten Gold oder Silber enthält.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Farbpigment, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es durch Imprägnieren eines Titansilikalits TS-1 mit einer Goldverbindung oder einer Gold- und einer Silberverbindung und anschließendem Kalzinieren hergestellt wird.

## Beispiele

Als Träger wird ein Titansilikalit TS-1 benutzt, der nach bekannten Verfahren synthetisiert wurde (DE 30 47 798, EP 543 247). Dabei werden zunächst eine Quelle für Silicium und eine Quelle für Titan, üblicherweise Tetraalkylorthosilicat und Tetraalkylorthotitanat, in Gegenwart eines strukturbestimmenden quartären Ammoniumkations, meist als quartäres Ammoniumhydroxid eingesetzt, und Wasser zu einem Gel kondensiert. Anschließend wird das Gel unter hydrothermalen Bedingungen, meist über 100°C und autogenem Druck, kristallisiert. Der gebildete Feststoff wird abgetrennt, gewaschen, getrocknet und bei über 300°C kalzinert.

## Beispiel 1

Gold wird auf Titansilikalit TS-1 durch eine Imprägnierung mit Goldthiolat (25.17 Gew.-% Au) aufgebracht. Hierzu werden zunächst 0,523 g des Goldthiolates bei 50°C in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Es entsteht eine hellgelbe Lösung. Anschließend werden bei derselben Temperatur von 150°C 20 g TS-1 in diese Lösung eingetragen und 2 h gerührt. Die erhaltene Suspension wird mit einem Laborsprühtrockner getrocknet. Das leicht gelbbare Pulver wird dann 12 h bei 550°C unter Luft kalzinert. Man erhält ein rotviolett Pulver mit einem Goldgehalt von 0.654 Gew.-% (elementar).

## Beispiel 2

Gold wird auf Titansilikalit TS-1 durch eine Imprägnierung mit Gold(I)thiolat (30.06 Gew.-% Au) aufgebracht. Hierzu werden zunächst 3.327 g des Gold(I)thiolats bei 50°C in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Eine hellgelbe Lösung entsteht. Anschließend werden bei derselben Temperatur von 50°C 20 g TS-1 in diese Lösung eingetragen und 2 h gerührt. Die erhaltene Suspension wird mit einem Laborsprühtrockner getrocknet. Das leicht gelbbare Pulver wird dann 12 h bei 550°C unter Luft kalzinert. Man erhält ein tief rotviolett Pulver mit einem Goldgehalt von 4.762 Gew.-% (elementar).

## Beispiel 3

Gold wird auf Titansilikalit TS-1 durch eine Imprägnie-

rung mit Gold(I)thiolat (30.06 Gew.-% Au) aufgebracht. Dabei werden zunächst 16.264 g des Gold(I)thiolats bei 50°C in 150 ml destilliertem Wasser gelöst. Eine gelbe Lösung entsteht. Anschließend werden bei derselben Temperatur von 50°C 20 g TS-1 in diese Lösung eingetragen und 2 h gerührt. Die erhaltene Suspension wird mit einem Laborsprühtrockner getrocknet. Das leicht gelbfarbene Pulver wird dann 12 h bei 550°C unter Luft kalziniert. Man erhält ein rotviolett Pulver mit einem Goldgehalt von 19.650 Gew.-% (elementar).

#### Patentansprüche

1. Titansilikalit, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als alleinige weitere Metallkomponenten Gold enthält.
2. Titansilikalit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er als zusätzliche Metallkomponenten Silber enthält.
3. Titansilikalit nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß er ein Titansilikalit des Typs TS-1 ist.
4. Verfahren zur Herstellung des Titansilikalites nach den Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man einen Titansilikalit mittels einer Lösung oder einer Dispersion einer Goldverbindung imprägniert, trocknet und kalziniert.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Titansilikalit einen Titansilikalit des Typs TS-1 verwendet.
6. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man eine Lösung oder Dispersion einer Goldverbindung in Wasser verwendet.
7. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als Goldverbindung Gold(I)thiolat verwendet.
8. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Titansilikalit in einer wäßrigen Lösung der Goldverbindung dispergiert, die Mischung sprühtrocknet und den erhaltenen Feststoff bei einer Temperatur von 400 bis 800°C kalziniert.
9. Verfahren nach Anspruch 4 **dadurch gekennzeichnet**, daß man den Titansilikalit zusätzlich oder gleichzeitig mit einer Lösung oder Dispersion einer Silberverbindung imprägniert.
10. Verwendung des Titansilikalites gemäß Anspruch 1 als farbgebendes Pigment in Papier, Keramiken, Glasuren, Gläsern und/oder Kunststoffen.
11. Farbpigment, **gekennzeichnet** dadurch, daß es aus einem Titansilikalits TS-1 besteht und als zusätzliche Metallkomponenten Gold und Silber enthält.
12. Farbpigment, **gekennzeichnet** dadurch, daß es durch Imprägnieren eines Titansilikalits TS-1 mit einer Goldverbindung oder einer Gold und einer Silberverbindung und anschließendem Kalzinieren hergestellt wird.

55

60

65

- Leerseite -